



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 23 (2024/2025)

Série 4



Chemie je všude: je ve vodě, je v půdě, je ve vzduchu a je i v nás samotných. Veškeré materiály jsou tvořeny chemickými látkami, chemické reakce nám každodenně pomáhají s tvarováním světa kolem nás a biochemické reakce nás vlastně utvářejí: katalytické reakce umožňují každodenní běh našich těl, neurotransmitery jsou nositeli našich emocí a naše DNA může dát vzniknout novým generacím. Avšak bez porozumění tajným nebezpečnostvům s chemií spojeným jsme jí vydáni napospas, proto stojí za to ji poznat blíže a hlouběji, aby se stala naším dobrým sluhou a ne obávaným pánem.

Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 23. rokem proto, aby Vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl Vás k jejich objevování. V průběhu školního roku k Vám doputují čtyři brožurky s úlohami z různých oblastí chemie, při jejichž řešení se naučíte mnoho nového a navíc si užijete kopy srandy, protože úkoly jsou mnohdy poněkud... neortodoxní. Prostřednictvím našeho seriálu se pak můžete seznámit s některými velkými chemickými tématy, která se Vám pokusíme předestřít stravitelně, zábavně a užitečně. V letošním ročníku to bude seriál s názvem *Alotropické modifikace uhlíku*, který pro Vás bude psát Zdeněk Moravec. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

KSICHT pořádá v průběhu ročníku dva výlety, na kterých je možné se setkat s ostatními řešiteli, s organizátory a autory úloh. Celý ročník je zakončen týdenním soustředěním na Přírodovědecké fakultě UK, kde si mimo jiné vyzkoušíte práci v laboratořích a vyslechnete přednášky předních českých a světových vědců. Kapacitu tohoto soustředění máme pro 30 řešitelů, rozhodovat bude celkové umístění po 4. sérii.

Mimo to úspěšní řešitelé mohou mít na vybraných vysokých školách odpuštěné přijímací zkoušky a získat motivační stipendium¹.

¹ Více informací najdete na webových stránkách KSICHTu.

**Termín pro odeslání řešení 4. série:
21. 4. 2025**

Elektronicky (PDF)	Papírově
<u>https://ksicht.natur.cuni.cz/aktualni-rocnik/odevzdat-resi/</u>	KSICHT Přírodovědecká fakulta UK Hlavova 2030 128 43, Praha 2

Jak řešit KSICHT?

<http://ksicht.natur.cuni.cz/>

V každé brožurce je pro Vás připraveno 5 úloh k vyřešení. Jsou mezi nimi zábavné hříčky i opravdové oříšky. Pokuste se poradit si s nimi, jak nejlépe umíte, ale pokud je nevyřešíte všechny, nic se nestane. Budeme rádi, když nám pošlete odpovědi byť jen na část úkolů, které úloha obsahuje. Dbejte však, aby Vaše odpovědi byly srozumitelné a aby bylo zřejmé (zejména u výpočtů), jak jste k řešení dospěli.

Každou úlohu vypracujte **samostatně** na list formátu A4, na němž bude uvedeno **Vaše jméno, název a číslo úlohy**. V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář (námi preferovaný způsob odeslání), uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF². Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

Vypracované řešení úlohy odešlete organizátorům nejpozději do data uvedeného na této stránce elektronicky nebo papírově (rozhoduje čas na serveru KSICHTu či datum poštovního razítka).

Autoři poté Vaše řešení opraví, ohodnotí je a pošlou Vám je zpět společně s následující brožurkou a dalšími úlohami k řešení. Řešitelé, kteří získají alespoň 50 % bodů z celého ročníku, obdrží certifikát o úspěšném absolvování semináře.

Vaše umístění ve výsledkové listině je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění, detaily k přihlašování uvedeme v brožurce čtvrté série.

V případě jakýchkoliv dotazů se na nás neváhejte obrátit na e-mail ksicht@natur.cuni.cz nebo v případě dotazu ohledně úlohy napište autorovi úlohy na jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz.

² Neposílejte naskenovaná řešení s výjimkou obrázků, text bývá špatně čitelný.

Pomozte šetřit české lesy a KSICHTí peníze!

Jelikož od založení KSICHTu doba pokročila, mnozí z Vás nyní čtete tento text v elektronické podobě. Má to jistě své mouchy, ale přesto se domníváme, že část z Vás pro zjevné výhody digitálního formátu PDF papírovou brožurku už vůbec nevyužívá. Pokud se bez papírové brožurky objednete, zvolte prosím ve svém profilu na KSICHTím webu možnost „Nechci dostávat papírové brožurky poštou“. Pomůžete tím šetřit české lesy a KSICHTí peníze. Řešení, nálepky a ostatní náležitosti Vám budou chodit poštou i nadále. Děkujeme!

Anketa

Milé řešitelky, milí řešitelé, jsme rádi, že se účastníte KSICHTu. Snažíme se, aby Vám řešení úloh nepřineslo jen pochvalu vyučujícího chemie, protože jste řešili úlohy zrovna z jeho předmětu, ale aby Vám seminář přinášel co nejvíce znalostí, možností k zamyšlení a snad i trochu zábavy. Potřebujeme proto znát Váš názor. Byli bychom velmi rádi, kdybyste si našli chvílku na zodpovězení několika otázek³. Předem Vám děkujeme za pomoc a přejeme Vám hodně úspěchů nejen při řešení KSICHTích úloh.

Závěrečné KSICHTí soustředění

Od 8. do 13. června se v Praze na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy uskuteční KSICHTí soustředění. Na programu budou přednášky z různých oblastí chemie a práce v laboratoři. Laboratorní úlohy se budeme snažit sestavit tak, aby si na své přišel jak začátečník, tak i zkušený chemik. Samozřejmě nebudou chybět ani hry na odreagování. Ubytování a strava budou hrazeny. Máme kapacitu pro 30 účastníků, pokud se vás přihlásí víc, bude rozhodovat počet bodů po čtvrté sérii. Přihlásit se můžete na KSICHTím webu⁴.

Úvodníček

„Parkere, kde máte sakra ty fotky?! Lidé chtějí Timesy, lidé chtějí důkazy!“

Náš šéfredaktor deníku *The Chemical Times* sice zuří, ale měl by vědět, že se nemusí ničeho bát – redakce těchto novin, známá jako KSICHT (Kumpanie Spisovatelů Inteligentně Chystajících Timesy), má své zpravodajství vždy připravené včas a je schopna podat vám hlášení o všem novém a zajímavém, co se děje ve světě okolo vás!

A nejnovější vydání se samozřejmě musí otevřít pořádným trhákem! Je to výbušný příběh a má v sobě všechno – požáry, diamanty i exploze! Náš dopisovatel

³ Odkaz na anketu je zde: <https://forms.gle/k2ZdpzGbw5SQoPaQA>. Přijímání odpovědí bude spuštěno až poslední den 4. série.

⁴ <https://ksicht.natur.cuni.cz/akce/13-soustredeni-2025/>

Zdeněk se v něm podíval na záhadný gang, který používá krycí jméno Alotropické modifikace uhlíku, a snažil se odhalit co nejvíc o jeho členech. Je to zajímavé počtení, odhalující záhadná zákoutí tohoto prvku.

Následuje pak zpráva, která kombinuje naši zahraniční rubriku s rubrikou medicínskou. Naše zpravodajka Martina nám posílá zprávy z Imladris o tamní zdravotní krizi. Tu může vyřešit pouze Athelas, jeho absence však naopak způsobuje dlouhodobou destabilizaci celého regionu. Jistě vás tato novinka znepokojuje, podobně jako znepokojuje vyzpovídáného manažera tamního hotelu Elronda.

V centru novin, na čestném místě, je pak zpráva z vědecké obce. S odporem o odporu tam reportér Tomáš vede dialog s různými členy akademie. Musím říct, že jejich odpovědi přímo jiskří zajímavými nápady, a jistě povedou ke spoustě zajímavých objevů v oblasti konduktometrie. Třeba některé z nich inspirují i čtenáře!

Ale nebojte, dali jsme také šanci novinkám a neotřelým autorům. Josefova Olovnatá reportáž jistě potěší jak malíře, tak motoristy, protože se zabývá kovem, který pro ně byl náramně relevantní. Jelikož takových čtenářů je jistě mnoho, věřím, že Timesům přinese užitečné místo na slunci. Na prvopočín je tato práce unikátním vhledem do historie a využití daného kovu – jen tak dál, Josefe!

No a na úplný konec si samozřejmě necháváme roztomilé a rozhodně ne děsivé zvířátko, aby naši čtenáři nezavírali noviny s pocitem bezmoci. Je to příběh na pokračování, takže z minule asi tušíte, co vás v Neideální II čeká. Já tedy mohu pouze popřát čtenářům, aby jediné slzy, které potečou při čtení tohoto příběhu, byly slzy štěstí nad tím, jak dobře pochopili problémy nás neideálních autorů poté, co dočetli.

„Sakra, Parkere, nemusel jste mi tady dělat hotovou operní předehru! Já přece moc dobře vím, co píšu ve svých novinách!”

„Promiňte, pane šéfredaktor. Takže víte i o tom, že na druhou stranu dáváme tu reklamu na KSICHTí soustředění, které proběhne 8. až 13. 6. 2025? To soustředění, kde si vždy užijete spoustu legrace, vyzkoušíte si práci v laboratoři, navštívíte zajímavá místa a seznámíte se se spoustou super lidí!”

„Jo Parkere, vím o tom! Sám jsem tu reklamu psal a je zatraceně dobrá! A teď už běžte a dejte pokyn dole, ať začnou tisknout.”

Za redakci *The Chemical Times*
Tom Heger

Seriál: Alotropické modifikace uhlíku

Autor: Zdeněk Moravec

4. díl

V posledním dílu letošního seriálu se podíváme na některé exotičtější alotropické modifikace uhlíku.

Podle databáze SACADA bylo v roce 2023 známo 1635 alotropů uhlíku [1]. V rámci tohoto seriálu nemám ambice projít všechny známé modifikace, ale jen několik nejznámějších nebo nejzajímavějších. V posledním dílu se stručně podíváme na sedm exotičtějších forem uhlíku.

Skelný uhlík

Skelný uhlík, jak název napovídá, je v podstatě sklo tvořené uhlíkem. Jde tedy o *amorfní* (opak krystalické) modifikaci, ve které nenajdeme pravidelné uspořádání atomů uhlíku [2].



Skelný uhlík. Zdroj: [Alchemist-hp/Commons](#)

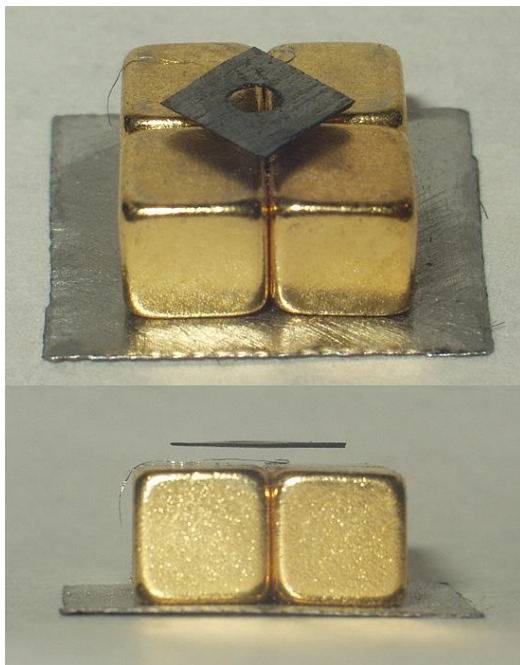
Tato modifikace uhlíku se využívá například v kelímcích pro vysokoteplotní aplikace nebo jako materiál pro konstrukci elektrod. Názory na strukturu skelného uhlíku se postupně měnily; podle publikace z roku 2004 se zdá, že struktura je tvořena fragmenty podobnými fullerenům, respektive zprohýbané grafenové síti (ale bez pětičlenných cyklů).

Pyrolytický uhlík

Pyrolytický uhlík je syntetická forma uhlíku. Jak je zřejmé z názvu, získáme ho pyrolýzou (tepelným rozkladem za nepřístupu kyslíku) uhlovodíků nebo třeba i syntetických polymerních vláken. Jeho struktura je velmi podobná grafitu, ale mezi vrstvami existují i kovalentní vazby.

Využívá se, podobně jako grafit, ve vysokoteplotních aplikacích, například v raketových motorech, nebo jako povrchová úprava pelet jaderného paliva [3].

Pyrolytický uhlík má také velmi zajímavé magnetické vlastnosti. Chová se jako velmi silné *diamagnetikum*. To znamená, že ze svého objemu vypuzuje magnetické siločáry, což se projevuje *magnetickou levitací*. Pokud objekt z pyrolytického uhlíku umístíme nad dostatečně silný magnet, bude se vznášet nad jeho povrchem.



Levitace pyrolytického uhlíku nad neodymovým magnetem. Zdroj:

[Splarka/Commons](#)

Pyrolytický uhlík může být vysvětlením existence takzvaných paprsků (*spokes*) v prstencích Saturnu [4]. Ty by mohly být tvořeny křemičitanovými částicemi, na které byl pomocí „CVD metody“ napařen pyrolytický uhlík. Jejich zvláštní chování se pak dá vysvětlit interakcí magnetického pole Saturnu s diamagnetickými částicemi [5,6].

Uhlíková nanopěna

V roce 2004 byla publikována příprava další formy uhlíku, takzvané nanopěny. Ta byla připravena zahříváním uhlíku v atmosféře argonu na teplotu zhruba 10 000 °C. Takto vysoké teploty bylo dosaženo využitím pulzního laseru. Nanopěna je tvořena trubičkami o délce 5–6 nm, které jsou mezi sebou chaoticky pospojovány.

Na tomto materiálu je velice zajímavé, že vykazuje ferromagnetické chování. Tím se liší od jiných forem uhlíku, které jsou nemagnetické, případně diamagnetické (viz pyrolytický uhlík) [7,8].

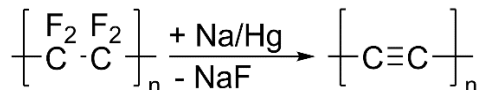
Acetylenové struktury

Acetylen, HC≡CH, je nejjednodušší alkyne, neboli uhlovodík obsahující trojnou vazbu. Pokud vezmeme několik acetylenových jednotek a propojíme je jednoduchou vazbou C–C, získáme čistý uhlík, ve kterém se pravidelně střídá jednoduchá a trojná vazba. Tyto molekulární tyčinky mají velmi dobré mechanické vlastnosti, například Youngův modul pružnosti dosahuje téměř neuvěřitelné hodnoty 33 TPa, což je čtyřicetkrát více než u diamantu.



Část struktury polyacetylenových řetězců

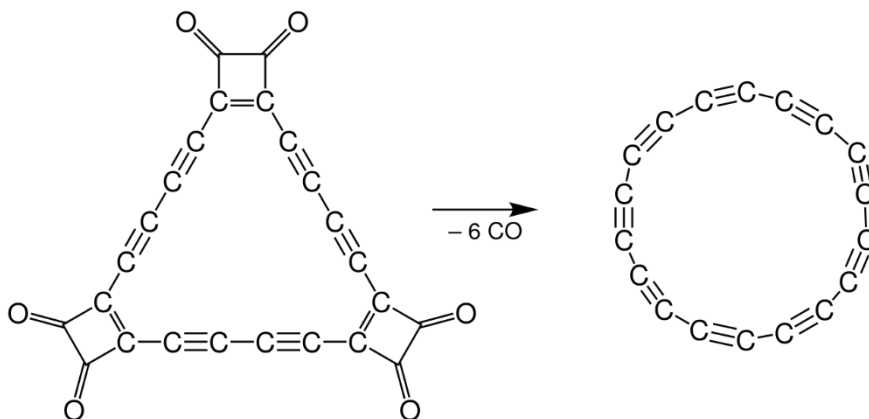
Příprava těchto látek je poměrně komplikovaná, je možné využít reakci teflonu (polytetrafluoroethylenu) se sodným nebo draselným amalgámem:



Velmi zajímavá je příprava dlouhých acetylenových řetězců (až 450 uhlíků) reakcí par uhlíku s radikály CF₃ (jejich účelem je zakončení acetylenových řetězců) na stěnách chlazeného skleněného reaktoru. Chlazení zajišťuje dostatečně dlouhou dobu života radikálů [9].

Cyklo[18]uhlík

Z acetylenových jednotek nemusíme skládat jen řetězce, ale můžeme se vrhnout i na cyklické útvary. V roce 2019 se podařilo připravit cyklickou molekulu s 18 uhlíky, kde se pravidelně střídá jednoduchá a trojná vazba. Výchozí látkou byl hexaketon, z kterého bylo elektrochemickou dekarboxylací odštěpeno šest molekul oxidu uhelnatého [10,11].



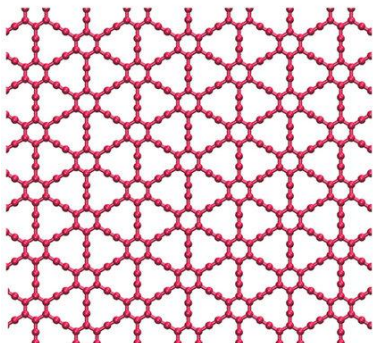
Tuto látku se zatím nepodařilo připravit ve větším množství, takže nemohla být ani podrobněji charakterizována.

Graphyny

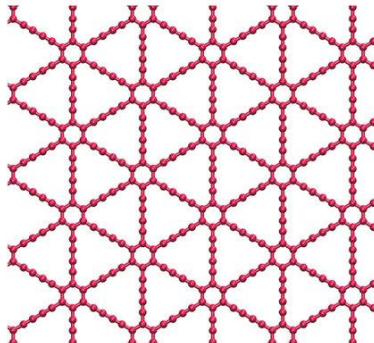
Další modifikací uhlíku obsahující acetylenové jednotky jsou graphyny. Ty můžeme popsat jako síť benzenových jader plně substituovaných acetylenovými linkery, které je zároveň propojují.

Jejich syntéza je poměrně obtížná, výhodnou metodou je *cross-coupling* hexaethynylbenzenu na měděném substrátu [12].

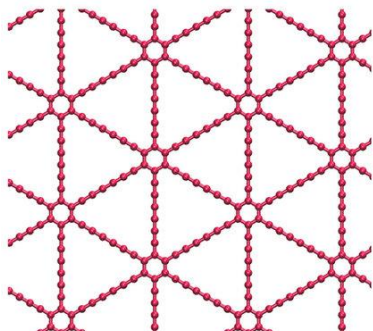
Graphyne-1



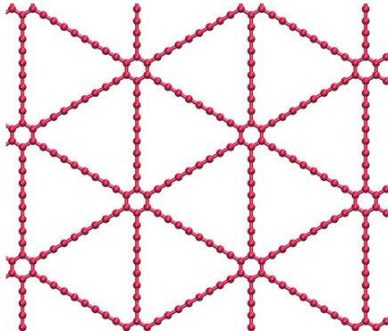
Graphyne-2 (Graphdiyne)



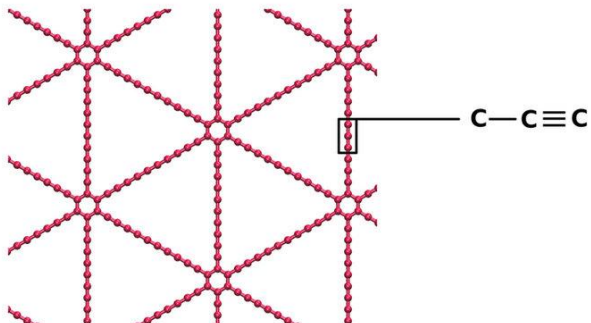
Graphyne-3



Graphyne-4



Graphyne-5



Struktura pěti typů graphynů. Číslo za názvem udává počet acetylenových jednotek, ze kterých se skládá linker. Zdroj: [Scientific Reports](#)

Grafulleren

Fullerenům jsme se věnovali v druhém díle a grafenu ve třetím. Ve čtvrtém tedy můžeme tyto dvě modifikace uhlíku zkřížit a získat takzvaný grafulleren.

To se povedlo v roce 2023, reakce byla celkem jednoduchá. V zatavené ampuli byla zahřívána směs fullerenu C_{60} s práškovým hořčíkem. Ampule byla vystavena teplotnímu gradientu a na chladnější straně zkonzovala látka se vzorcem $(Mg_4C_{60})_n$. Šlo o polymer tvořený propojenými klecemi fullerenu a interkalovanými hořečnatými ionty. Náboj hořečnatých iontů kompenzuje osm vazeb C–C, kterými je daná klec propojena s okolními.

Hořčík se ze struktury povedlo odstranit pomocí kyseliny chlorovodíkové nebo octové a tím byla získána vrstva připomínající grafen. Jen na místech atomů uhlíku byly kulovité molekuly C_{60} [13,14].

Závěr

Letošní seriál byl věnován uhlíku. Prošli jsme pouze velmi malou část známých modifikací tohoto zajímavého prvku. S některými formami uhlíku se již setkáváme v běžném životě, jiné na praktické aplikace zatím čekají, většina je ale spíše zajímavá jen po teoretické stránce. Z novějších modifikací je asi nejzajímavější grafen, jehož objev otevřel dveře k rozsáhlé oblasti 2D materiálů.

Literatura

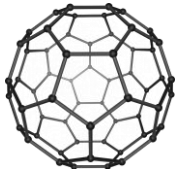
1. [SACADA – Samara Carbon Allotrope Database](#)
2. [A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications](#)
3. [Structure and mechanical properties of pyrolytic carbon produced by fluidized bed chemical vapor deposition](#)
4. [PIA11144: 'Tis the Season for Spokes](#)
5. [An alternative explanation of the 'spokes' observed in Saturn's rings](#)
6. [V prstencích Saturnu se opět objevily záhadné útvary připomínající paprsky](#)
7. [Scientists create fifth form of carbon](#)
8. [Pátá forma uhlíku – nanopěna s feromagnetickými vlastnostmi](#)
9. [Synthesis of Linear Acetylenic Carbon: The "sp" Carbon Allotrope](#)
10. [Pán uhlíkových prstců: Materiáloví vědci dosáhli legendárního průlomu](#)
11. [For The First Time Ever, Scientists Have Made a Stable Ring of Pure Carbon](#)
12. [Architecture of graphdiyne nanoscale films](#)
13. [Columbia Chemists Discover a New Form of Carbon: Graphene's "Superatomic" Cousin](#)
14. [Move over, graphene. There's a new super-material in town: Graphullerene](#)

Zadání úloh 4. série 23. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Alotropické modifikace uhlíku

(6 bodů)

Autor: Zdeněk Moravec



Tato úloha je jako doplněk letošního seriálu věnována alotropickým modifikacím uhlíku. Samotná chemie, se kterou se u alotropů můžeme setkat, se nemusí nutně týkat pouze uhlíku, ale potkáme se i s dalšími prvky.

Na začátku se podíváme na diamant a grafit. Diamant byl již hodně dávno v historii používán jako šperk, ale zajímali se o něj samozřejmě i vědci. V 18. století provedl jistý známý vědec experiment, při kterém umístil diamant do ohniska čočky a vystavil ho působení slunečního záření. Diamant během experimentu zmizel.

1. Kdo byl oním vědcem?
2. Co se s diamantem stalo? Popište tento děj chemickou rovnicí.

Důležitou charakteristikou jednotlivých alotropů je hybridizace uhlíku.

3. Určete hybridizaci u následujících látek: diamant, fullerén C_{60} , grafen, grafan a graphyn.

Jedna z prvních známých chemických reakcí grafitu byla jeho oxidace. Dnes se velmi často provádí manganistanem draselným v koncentrované kyselině sírové.

4. Proč se právě využívá tato směs? Manganistan je v tomto případě pouze prekurzorem oxidačního činidla, jaká látka tomto procesu vystupuje jako oxidovadlo?
5. Bylo by možné využít jiné oxidační činidlo? Navrhněte alespoň jedno.

Objev grafenu patří mezi velmi důležité milníky světové vědy. Dva vědci, kteří grafen objevili, získali v roce 2010 Nobelovu cenu za fyziku. Jeden z těchto vědců je ale také nositelem Ig Nobelovy ceny, která se uděluje za neobvyklé nebo triviální výsledky vědeckého výzkumu.

6. Kdo je oním vědcem a za co tuto cenu získal?

Grafen byl prvním příkladem takzvaných 2D materiálů.

7. Uveďte příklady alotropů uhlíku s dimenzionalitou 0D, 1D a 3D.

Zajímavým derivátem grafenu je grafan, který by mohl sloužit k ukládání vodíku pro energetické účely.

8. Vypočítejte, jaké maximální množství vodíku (v g) je možné uložit do 1,00 g grafenu (neuvažujte jiné mechanismy než vznik grafanu). Jakému objemu plynného a kapalného vodíku (za atmosférického tlaku) toto množství odpovídá? Uvažujte, že se plynný vodík chová jako ideální plyn.

Oxid grafitu je jednou z možných výchozích látek pro přípravu grafenu. Takto získaný grafen má ale velmi nízkou kvalitu. Výrazně kvalitnější produkt lze získat pomocí metody CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Tato metoda se využívá i pro přípravu syntetických nanodiamantů. V obou případech se zpravidla vychází ze směsi vodíku a methanu, která prochází přes žhavený substrát.

9. Volba výchozích látek pro CVD přípravu grafenu je celkem přímočará, ale jaké faktory musíme vzít v úvahu při volbě substrátu?

Zajímavější metodou pro přípravu nanodiamantů je detonační metoda. V tomto případě se nechá v uzavřeném reaktoru explodovat výbušnina obsahující uhlík, a ten je za podmínek exploze transformován na nanodiamanty. Velmi podobné uspořádání se využívá i pro přípravu derivátů fullerenu, které obsahují atom nebo ion uvnitř klece.

10. Jak se tento typ derivátů odborně jmenuje? Jakým způsobem se ve vzorci derivátu označuje částice, která je uzavřena v kleci (nejen) fullerenu?

11. Napište alespoň dva konkrétní příklady těchto derivátů.

8. Kromě tlumení bolesti a zánětu působí athelas i na další části nervové soustavy. Co ještě ovlivňuje?
9. Magické účinky athelasu fungují na základě interakce s jedním enzymem. Jakým? Dochází k jeho aktivaci nebo inhibici?
10. Na jaký substrát tento enzym působí a co je produktem?
11. Jakým způsobem lze řešit předávkování athelasovým prachem?

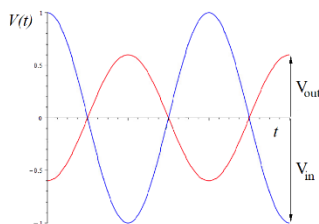
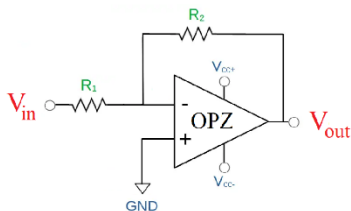
Úloha č. 3: S odporem o odporu...**(10 bodů)**

Autor: Tomáš Albert Štefanov

*Když v Aténách první hry slavně se konaly,
staří mistři vodivost roztoků zkoumali.
Dvě elektrody z platiny, pravá a levá,
V tom celé jest kouzlo, jak proud se tam vlévá.
Přesto ta měření mnoho nám sdělují,
když v poli tam ionty vesele tancují.
Jednoduchá, k smíchu, přesto však hezká,
staříčká konduktometrie, o ní je řeč dneska.*



Konduktometrické měření stanovuje vodivost roztoků, a dává tak informaci o přítomných iontech. To dnešní využívá střídavý proud s frekvencí v řádu kHz, aby se předešlo elektrolýze na elektrodách. V minulosti se k odečítání hodnoty odporu používala kompenzační můstková metoda, která je však dnes považována za zastaralou. V této úloze proto použijeme modernější způsob měření. Na obrázku níže je uvedeno schéma jednoduchého zapojení pro měření odporu s využitím invertujícího operačního zesilovače (OPZ) a příklad harmonického průběhu vstupního napětí V_{in} a výstupního napětí V_{out} .



Odpor R_1 je odpor se známou hodnotou a odpor R_2 představuje naši konduktometrickou komůrku. Její odpor, a tedy i odpor zkoumaného roztoku, jsme potom schopni vypočítat ze změřených velikostí napětí jako:

$$V_{out} = -\frac{R_2}{R_1}V_{in} \rightarrow R_2 = \frac{|V_{out}|}{|V_{in}|}R_1$$

Při nízkých koncentracích elektrolytů můžeme měrnou vodivost roztoku počítat pomocí Kohlrauschova zákona o nezávislé migraci iontů ve tvaru:

$$\sigma_{TOT} = \sum_i v_i c_i \lambda_i^\infty$$

σ_{TOT} je měrná vodivost roztoku [$S\ m^{-1}$], ν_i je nábojové číslo i -tého iontu, c_i je koncentrace i -tého iontu v roztoku [$mol\ m^{-3}$] a λ_i je limitní molární vodivost i -tého iontu v roztoku [$S\ m^2\ mol^{-1}$]. Pozor na jednotky.

1. Co je to odporová konstanta konduktometrické nádobky K_R ? K čemu se používá, jak je definovaná a jaký je její rozměr?
2. Vypočítejte odporovou konstantu pro naši aparaturu, ve které používáme ponornou sondu se dvěma elektrodami, které mají následující parametry: výška = 10 mm, šířka = 3 mm, vzdálenost mezi elektrodami = 2,5 mm.

I když je možné tuto konstantu teoreticky vypočítat, v reálném světě se její hodnota často liší od té teoretické, a proto je třeba ji stanovit experimentálně, například změřením roztoku se známou hodnotou vodivosti. Jako standard pro konduktometrické kalibrace se často používá roztok KCl.

3. Vypočtete vodivost roztoku KCl, který byl připraven navážením 375 mg KCl do 100ml odměrné baňky a doplněním vodou. Předpokládejme, že jde o ideální roztok, jehož vodivost je popsána Kohlrauschovým zákonem výše a přispívají k ní pouze ionty K^+ a Cl^- . Limitní molární vodivosti iontů jsou uvedeny v tabulce na konci úlohy.
4. Vypočtete odporovou konstantu K_R naší aparatury, pokud jsme měřili roztok KCl připravený v otázce 3. Hodnota odporu R_1 byla 220 Ω , hodnota vstupního střídavého napětí byla $V_{in} = 1000$ mV a na výstupu jsme naměřili napětí $V_{out} = 534,5$ mV.

Heuréka, když už máte přesnou hodnotu K_R pro Vaši aparaturu, můžete si začít konečně hrát. Nejjednodušší použití konduktometrie je zjišťování koncentrace známé látky.

5. Chceme konduktometricky změřit koncentraci zásobního roztoku $NaNO_3$. Hodnoty vstupního napětí a odporu R_1 zůstaly stejné, a to 1000 mV a 220 Ω . Na výstupu jsme naměřili tentokrát 3250 mV. Jaká je koncentrace $NaNO_3$?

„To si ze mě děláš...“, ozvalo se náhle laboratoří, když kolega nervózně pozoroval svého stážistu. Stážista dostal za úkol připravit zásobní roztok monovalentní organické kyseliny podle návodu, který dostal od kolegy k prostudování. A jak to skončilo? Známa je jen přibližná koncentrace, návod leží doma u postele a ani identitou látky si po včerejším degustování s kamarády není úplně jistý. Jediné, na co se rozpomene, je, na kterou poličku lahvičku položil. Ale jáje. Na poličce jsou 3 stejné lahvičky s podobnými látkami. Kyselina methansulfonová, kyselina *p*-toluensulfonová a kyselina propansulfonová. Naštěstí si kousek opodál právě hrajete s konduktometrií a dostanete nápad provést titraci hydroxidem sodným.

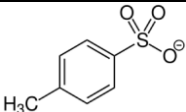
Ze zásobního roztoku organické kyseliny jste napipetovali 10 ml do aparatury. Následně jste měřili vodivost roztoku při přidávacích roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 10 mmol dm^{-3} . Hodnoty vstupního napětí a odporu R_1 byly 1000 mV a 1200Ω . Odporová konstanta komůrky je stejná, jako v otázce 2. Následující tabulka obsahuje hodnoty přidaného objemu roztoku hydroxidu V_{add} v ml a výstupní napětí na aparatuře v mV.

Tabulka 1: měření konduktometrické titrace

V_{add}	1	2	3	4	5	6	7	8
V_{out}	578	801	1190	2039	2302	1621	1285	1086

6. Vypočítejte koncentraci roztoku kyseliny a z bodu s nejmenší vodivostí také limitní molární vodivost aniontu kyseliny. Tu srovnějte s daty, které Váš kolega našel v literatuře pro aniony oněch podezřelých látek. O jakou látku tedy jde a jaká je její koncentrace v zásobním roztoku?

Tabulka 2:

$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}^-$		$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}^-$
4,88 mS m ² mol ⁻¹	2,93 mS m ² mol ⁻¹	3,71 mS m ² mol ⁻¹

Když jsme úspěšně zažehnali kolegovo krizi, můžeme se vrhnout na tu vlastní. Chceme konduktometricky studovat reakci hydrolýzy *tert*-butylbromidu ve vodě. Při této reakci nám *tert*-butylbromid reaguje s molekulou vody za vzniku *tert*-butylalkoholu a disociované kyseliny bromovodíkové. Experiment probíhal následovně: Připravili jsme si zásobní roztok obsahující na počátku experimentu *tert*-butylbromid o koncentraci $103,9 \text{ mmol dm}^{-3}$ a NaCl o koncentraci 10 mmol dm^{-3} pro zvýšení vodivosti. Vstupní napětí a odpor R_1 byly 1000 mV a 100Ω . Následující tabulka obsahuje data o výstupním napětí (mV) v čase.

Tabulka 3: Konduktometrické měření hydrolýzy *tert*-butylbromidu

t [h]	0	3,15	6,2	10	18,3	30,8	∞
V_{out} [mV]	7010	1200	708	482	289	240	194

7. Jaký je řád reakce hydrolyzy *tert*-butylbromidu a jaká je příslušná rychlostní konstanta? Uvažujte ideální roztok, kde je vodivost zapříčiněná jenom ionty a *tert*-butylbromid ani *tert*-butylalkohol k ní nepřispívají.

Tabulka 4: Limitní molární vodivosti iontů ve vodě při 20 °C

Kation	λ_K^∞ [mS m ² mol ⁻¹]	Anion	λ_A^∞ [mS m ² mol ⁻¹]
H ⁺	34,97	OH ⁻	19,76
Na ⁺	5,01	Cl ⁻	7,63
K ⁺	7,35	Br ⁻	7,84
NH ₄ ⁺	7,37	NO ₃ ⁻	7,14

Úloha č. 4: Olovnatá

Autor: Josef Vondruška

(11 bodů)

Olovo je těžký kov, který lidstvo doprovází už po tisíciletí. Bylo oblíbeným materiálem na výrobu hrnců, rozšířeným líčidlem a také výrazným pigmentem. Avšak tento kov brzy ukázal, že je sice dobrý sluha, ale zlý pán.



Starí Římané si všimli velmi podivného jevu: víno uvařené v oloveném hrnci bylo mnohem sladší než víno uvařené v hrnci bronzovém.

1. Jaká je chemická podstata tohoto jevu?

Víno připravené v první otázce bylo sice sladší, ale jeho konzumace vedla k chronické otravě olovem. Olovo nejčastěji působí na kosti, kostní dřeň, mozek a nervovou soustavu.

2. Jaké účinky má olovo na tyto orgány a tkáně? Jaké jsou projevy otravy?

Tváře bílé jako stěna byly symbolem krásy už od dob starověkého Egypta. Časté používání líčidel s obsahem olovené běloby ale po čase způsobilo, že pokožka zůstala bledá i po odličení.

3. Co za tímto jevem stojí?

4. Olovo v organismu ovlivňuje různé biochemické procesy, a tak se může stát, že tělo vylučuje prekursorů látek nezbytných pro své běžné fungování.

a) Jakou látku bychom mohli najít v moči, abychom nepřímou detekovali chronickou otravu olovem?

b) Pro jakou syntézu je tato látka substrátem?

5. Sloučeniny olova mohou vykouzlit i zajímavou paletu barev. Barvy na bázi olova používal například známý nizozemský malíř Vincent van Gogh. Olovo se snadno dostávalo z barev do organismu a je velmi pravděpodobné, že stálo za melancholickými stavy autora Slunečnic.

a) Které pigmenty na bázi olova mají bílou, žlutou a červenou barvu? Uveďte i chemické vzorce.

b) Bílý olovený pigment není úplně stálý. Vlivem plynu, který vzniká například při degradaci bílkovin, černá. Černou ale lze odbarvit na světlejší odstín pomocí peroxidu vodíku. Napište vyčíslenou chemickou rovnici černání i zesvětlení černého pigmentu na bázi olova.

6. Olovo je také součástí jedné z vánočních tradic, kdy se roztavené lije do vody a ze vzniklých tvarů se věští budoucnost. Vzhledem k toxicitě olova by bylo vhodné jej nahradit nějakým jiným materiálem.
- Srovnejte olovo, železo, cín a zlato pro účely věštění z ekonomického (kvalitativně), zdravotního a technického hlediska.
 - Který z těchto kovů bude nejvhodnější náhradou?
7. Ve 20. století se začal velkou rychlostí vyvíjet automobilový průmysl, což přineslo řadu technologických výzev, mezi něž patřila například malá výkonnost motorů spojená s nedokonalostí paliva. Thomas Midgley Jr. chtěl tento problém vyřešit pomocí tetraethylolova, ale nakonec se z něj stal „člověk, který omylem zabil nejvíce lidí v historii“.
- Z jakých důvodů se tato látka přidávala do paliva? Jaký za tím stojí mechanismus?
 - Jak definujeme parametr, který měla tato látka zvyšovat? Které palivo je na základě tohoto parametru kvalitnější: super 91 nebo natural 95? Odpověď zdůvodněte.
 - Na jaké produkty se změní tetraethylolovo při hoření? Své tvrzení doplňte o vyčíslenou chemickou rovnici.
 - Jaké látky se přidávaly do paliva, aby pevné produkty nezanášely motor?
 - Jaká je role ethylových skupin na olovu?
 - Jaké riziko s sebou neslo používání tetraethylolova?
8. Chronickou otravou olova jsou mnohem výše ohroženy děti, jelikož se tento kov v jejich gastrointestinálním systému vstřebává čtyřikrát až šestkrát více. Čím je to způsobeno?
- Nápověda: uvědomte si, jaká tkáň se hojně vyvíjí v dětství.
- Používání olova se neustále omezuje, ale v jaderném, sklářském a automobilovém průmyslu tento kov stále nachází využití.
9. Kde najdeme olovo v jaderném průmyslu a ve sklářství? Jakých vlastností olova se využívá?

10. Mezi nejvýznamnější využití olova v dnešní době patří výroba olověných akumulátorů do automobilů. Mějme olověný akumulátor, jehož kapacita je 100 Ah, jedna jeho elektroda je pokryta oxidem olovičitým a druhá čistým olovem. Jako elektrolyt slouží kyselina sírová o koncentraci $1,5 \text{ mol/dm}^3$. Určete:
- Jaký je celkový elektrický náboj (v coulombech) potřebný k úplnému nabití tohoto akumulátoru? Počítejme se 100% účinností procesu.
 - Kolik gramů olova ve všech formách je potřeba pro reakci z první podotázky, jestliže reakce probíhá za standardních podmínek?
 - Výsledek předchozí podotázky odpovídá takzvané aktivní hmotnosti. Najděte na internetu nějaký olověný akumulátor (přiložte odkaz) a určete, kolik procent z jeho hmotnosti tvoří aktivní hmotnost.
 - V elektrických automobilech se používají často lithium-železo-fosfátové baterie. Kolik elektronů se účastní poločlankových reakcí na jednotlivých elektrodách této baterie?
 - Jaká je aktivní hmotnost lithium-železo-fosfátového akumulátoru, který má kapacitu 100 Ah? Najděte na internetu nějaký takový akumulátor (přiložte odkaz) a určete, kolik procent z jeho hmotnosti tvoří aktivní hmotnost.
 - Proč se u spalovacích motorů nepoužívají lithiové baterie? Zvažte technické, ekonomické, environmentální, bezpečnostní hledisko a životnost.

Úloha č. 5: Neideální II

Autor: Jan Vavřín

(11 bodů)

V první části úlohy jsme si ukázali jednoduchý mikroskopický model pro reakci $2A \rightleftharpoons B$, ale na molekuly A a B jsme se dívali separátně. Nyní se podíváme, co se stane, když reakce probíhá. Zjistíme, že ji lze popsat rovnovážnou konstantou s neideálními členy, a jako bonus se zamyslíme nad standardními stavy v termodynamice.



Naším cílem v této úloze bude spojit mikroskopický model reakce z předchozí části s makroskopickým termodynamickým popisem pomocí rovnovážné konstanty. Nejprve si ale budeme muset zavést novou veličinu, takzvanou hustotu počtu částic.

1. Z první části úlohy víme, že pokud A a B jsou ideální plyny, tak pro reakci $2A \rightleftharpoons B$ platí

$$\frac{p_B p^\circ}{p_A^2} = K, \quad (1)$$

kde K je rovnovážná konstanta této reakce, p_A a p_B jsou parciální tlaky látek A a B a p° je standardní tlak ($p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$).

- a) *Hustota počtu částic*⁵ je veličina, která nám říká, kolik molekul látky se nachází v daném objemu. Hustota počtu částic látky i je $n_i = \frac{N_i}{V}$. Je bohužel častou praxí ji označovat stejným písmenem jako látkové množství – nenechte se zmást. Jaké má tato veličina jednotky?
- b) Pomocí stavové rovnice ideálního plynu ($p_i V = N_i k_B T$) ukažte, že rovnovážnou konstantu můžeme zapsat i pomocí hustoty počtu částic, tedy

$$\frac{n_B n^\circ}{n_A^2} = K.$$

Napište vzoreček pro n° pomocí p° , k_B a T .

- c) Rovnice z části (a) naznačuje, že množství A a B v rovnováze závisí na hodnotě standardního tlaku. Pokud bychom žili například na Venuši, která má mnohem hustší atmosféru, pravděpodobně bychom používali $p^\circ = 92 \text{ bar}$. To znamená, že pro konstantní K bychom z rovnice (1) v rovnováze dostali mnohem méně produktu B.

⁵ Anglicky *number density*.

To ale určitě nedává smysl – když zavřeme plyn do krabice o určitém objemu⁶ a necháme ho dosáhnout rovnováhy, měli bychom dostat stejný výsledek, ať už jsme kdekoliv. Kde jsme v předchozím odstavci udělali chybu?

Nápověda: Pomoci vám může vztah $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$, ale není potřeba nic počítat.

V předchozí části úlohy jsme se seznámili s mikroskopickým popisem reakce. Nyní pojďme zpět k termodynamice a spočítejme si rovnovážnou konstantu. Možná se vám budou hodit nějaké vzorečky z předchozí části.

2. Nejprve si musíme spočítat volnou energii dimerizace. Víme, že $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$, kde F je Helmholtzova volná energie⁷. Ta funguje jako Gibbsova volná energie, ale pro systémy, které mají konstantní objem⁸ – jako náš systém, který má konstantní počet políček N .

a) Jaká je entropie látky A? Představte si makrostav, v němž se nachází jen jedna molekula látky A (tedy $N_A = 1$ a $N_B = 0$). Jakou bude mít entropii?

Nápověda: Výsledek bude záviset na N .

b) Podobně spočítejte entropii látky B. Můžete předpokládat, že N je dostatečně velké, tedy že $\ln(N - 1) \approx \ln N$.

c) Pomocí výsledků z (a) a (b) ukažte, že $\Delta S = -k_B \ln N$.

d) Jaká je ΔE pro vznik jedné molekuly dimeru? Dále využijte $\Delta F = -k_B T \ln K$ a ukažte, že hodnota rovnovážné konstanty je

$$K = \frac{1}{N} e^{\varepsilon/k_B T}.$$

3. Z (1b) víme, že rovnovážná konstanta je daná „hustotou počtu částic“⁹ A a B – místo objemu tu ale máme velikost mřížky N . Tedy:

$$n_A = \frac{N_A}{N} \quad \text{a} \quad n_B = \frac{N_B}{N}.$$

⁶Nebo o konstantním tlaku, pokud chceme používat Gibbsovu volnou energii.

⁷Jednotky (volných) energií tu budou J, nikoli J/mol. Proto tu také uvidíme Boltzmannovu konstantu k_B , a ne molární plynovou konstantu R .

⁸Většina chemických reakcí probíhá za konstantního tlaku, nikoli objemu – proto se v chemii setkáme spíše s Gibbsovou volnou energií.

⁹Píšeme ji v uvozovkách, protože nemá jednotky z úlohy 1, ale je bezrozměrná.

Ještě si ale musíme říci, co je pro nás standardní stav. Když se podíváme na úlohu 2, zjistíme, že entropie i energie jsme počítali pro *jednu molekulu* v mřížce.

a) Jaká je tedy standardní „hustota počtu částic“, n° ?

b) Ukažte, že s těmito předpoklady platí

$$\frac{n_B}{n_A^2} = e^{\varepsilon/k_B T}. \quad (2)$$

Pokud ale náš systém zanalyzujeme trochu detailněji (to si níže zkusíte sami), zjistíme, že (2) platí pouze přibližně. Správný vzoreček je

$$\frac{n_B(1-n_B)}{n_A^2} = e^{\varepsilon/k_B T}. \quad (3)$$

Z toho plyne, že pokud bychom prostě změřili poměr $\frac{n_B n^\circ}{n_A^2}$ při různých koncentracích, dostali bychom pokaždé jinou hodnotu. Měli bychom tedy „rovnovážnou konstantu“ závislou na koncentraci reaktantů a produktů. To se nám jako chemikům ale vůbec nelíbí – my bychom chtěli, aby *stejná* reakce měla *stejnou* rovnovážnou konstantu. Koncentrace látek v systému by ji neměla ovlivňovat.

Z tohoto důvodu si zavedeme (termodynamickou) aktivitu¹⁰ látek A a B, definovanou jako

$$a_i = e^{(\mu_i - \mu_i^\circ)/k_B T},$$

kde μ_i° je standardní chemický potenciál – tedy chemický potenciál spočítaný pro standardní stav (ten známe z otázky 3a).

Pro náš systém látek A a B platí

$$a_A = \frac{n_A}{n^\circ} \cdot \frac{1}{1-n_A-2n_B} \quad \text{a} \quad a_B = \frac{n_B}{n^\circ} \cdot \frac{(1-n_B)}{(1-n_A-2n_B)^2}.$$

Pokud tyto vztahy dosadíme do rovnovážné konstanty, měli bychom dostat (3). Všechno funguje! Rovnovážná konstanta zapsaná pomocí aktivit už nezávisí na koncentracích A a B a my můžeme být spokojeni. (I když jsme vlastně ničeho nedosáhli, jen jsme problém přesunuli jinam.)

¹⁰Všimněte si, že tato definice liší od té v předchozí části přidáním standardního stavu – ten je potřeba, chceme-li porovnávat mikroskopický popis s makroskopickou termodynamikou, jako to děláme tady.

4. Vztah (3) si dokonce můžete sami odvodit. Bude se vám k tomu určitě hodit první část úlohy.

a) Volnou energii makrostavu s N_A molekulami A a N_B molekulami B označíme jako $F(N_A, N_B)$. Vysvětlete, proč by v rovnováze mělo platit

$$F(N_A, N_B) = F(N_A - 2, N_B + 1). \quad (4)$$

b) Volná energie je $F = E - TS$. Pro makrostav s N_A molekulami A a N_B molekulami B napište vzoreček pro jeho

- i. energii E .
- ii. entropii S . Měl by tam být logaritmus ošklivého zlomku – není potřeba se ho bát!

c) Dosad'te výsledky z (b) do rovnice (4) a uka'zte, že

$$\frac{(N - N_B)(N_B + 1)}{N_A(N_A - 1)} = e^{\varepsilon/k_B T}.$$

Bude se vám hodit, že $(n+1)! = (n+1) \cdot n!$.

d) Za předpokladu, že N_A a N_B jsou mnohem větší než jedna¹¹, z tohoto vztahu odvod'te vztah (3).

5. Pojďme si na konci udělat malé závěrečné zamyšlení.

a) Proč se liší vztahy (2) a (3)? Co jsme zanedbali, když jsme pracovali jen s jednou molekulou A nebo B? (max. 2 věty)

b) Pokuste se (podobně jako v úloze 4 v první části) interpretovat vzoreček pro aktivitu látky A. Proč ta samá úvaha neplatí pro látku B? (max. 5 vět)

d) Předpokládejte, že systém je úplně plný kuliček a $\varepsilon = 0$. Vypočítejte „hustotu počtu částic“ látky B v rovnováze za použití jak (2), tak (3). Kdy jste dostali vyšší číslo? Vysvětlete pomocí úvah z úlohy 5 v první části.

¹¹Pokud je n mnohem větší než jedna, pak je $n + 1 \approx n$. Ve skutečných chemických reakcích je n řádově 10^{23} – přidání jedné molekuly tak v podstatě nemá vliv.

Řešení úloh 3. série 23. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Projímavá

(7 bodů)

Autor: Jiří Kysilka

1. V průběhu času bude stoupat hladina ramene, ve kterém je roztok glukosy, a klesat hladina ramene, ve kterém je destilovaná voda. Molekuly vody budou procházet přes polopropustnou membránu směrem k větší koncentraci glukosy. Tento fyzikálně chemický děj se nazývá osmóza.

[Popis jevu na makroskopické úrovni 0,25 bodu, popis jevu na mikroskopické úrovni 0,25 bodu, název děje 0,25 bodu. Celkem 0,75 bodu.]

2. S rostoucím rozdílem hladin mezi rameny bude růst hydrostatický tlak ramene s vyšší hladinou oproti druhému rameni. V určitý moment bude hydrostatický tlak tak velký, že přesně vyváží osmózu, tedy tendenci vody pronikat do oblasti s vyšší koncentrací glukosy. Proto můžeme míru této tendence kvantifikovat jako takzvaný osmotický tlak.

[Za vysvětlení protichůdného jevu 0,25 bodu. Za identifikaci osmotického tlaku 0,25 bodu. Celkem 0,5 bodu.]

3. Roztoky A a B se liší pouze koncentrací glukosy, roztok B je dvakrát koncentrovanější než roztok A. Rozdíl výšky hladin je pro roztok B také dvojnásobný oproti roztoku A. Z toho můžeme usuzovat, že jev, který pozorujeme (osmotický tlak), je přímo úměrný koncentraci rozpuštěné látky.

Roztoky C a D mají stejnou koncentraci jako roztok A, avšak liší se typem rozpuštěné látky. NaCl se při rozpuštění rozpadá na dva ionty Na^+ a Cl^- . CaCl_2 se při rozpuštění rozpadá na tři ionty, Ca^{2+} a 2 Cl^- . Glukosa zůstává po rozpuštění jednou molekulou. Dává tedy smysl předpokládat, že osmotický tlak je úměrný celkovému látkovému množství částic, které se v tomto roztoku reálně nacházejí, ne množství původní sloučeniny. Bude tedy přímo úměrný množství částic nebo iontů, na které se molekula při rozpouštění rozdělí. V případě NaCl je osmotický tlak dvojnásobný, protože je v roztoku dvakrát více iontů, než bylo původní látkové množství NaCl. V případě CaCl_2 je osmotický tlak trojnásobný díky třikrát většímu množství iontů, než bylo původní látkové množství CaCl_2 .

[Za identifikaci vlivu koncentrace 0,5 bodu. Za vysvětlení vlivu množství rozpuštěných iontů 0,5 bodu. Celkem 1 bod.]

4. Voda by začala proudit po koncentračním gradientu ven z vajíčka do glukosového sirupu, ve kterém by bylo vajíčko ponořené. To by vedlo

k postupnému vysoušení vajíčka, které by se začalo zmenšovat a sesychat, podobně jako třeba sušená švestka.

[Za správné pozorování 0,25 bodu. Za vysvětlení děje 0,25 bodu. Celkem 0,5 bodu.]

5. Buňky v prostředí destilované vody by do sebe začaly postupně nasávat víc a víc destilované vody, čímž by postupně rostl jejich objem, až by jejich buněčná membrána tento tlak nevydržela a buňka by praskla.

[Za správné pozorování 0,25 bodu. Za vysvětlení děje 0,25 bodu. Celkem 0,5 bodu.]

6. Glukosa je střevní sliznicí vstřebávána do krve, takže ve střevě nezůstává, a nemůže tak vytvářet potřebný koncentrační gradient. Sorbitol je oproti tomu pro naše tělo nestravitelný, nedokážeme ho tedy ve střevě vstřebat ani jinak zpracovat. To je nutná podmínka pro vyvolání projímavého efektu tohoto typu – musí jít o rozpustnou látku, která zůstává v trávicím traktu, není tedy vstřebávána ani jinak dále rozkládána.

[Za identifikaci nevstřebatelnosti 0,25 bodu. Za aplikaci na rozdíl mezi glukosou a sorbitolem 0,25 bodu. Celkem 0,5 bodu.]

7. Už víme, že pro vyvolání osmoticky řízeného projímavého účinku potřebujeme, aby látka zůstávala ve střevech. Víme tedy také, že ionty s projímavými účinky musí být obtížně vstřebatelné. Tabulka napovídá, že hořečnaté a síranové ionty se vstřebávají obtížně, zatímco sodné, draselné, chloridové a citrátové se vstřebávají snadno.

[Za úvahu o vstřebatelnosti iontů 0,25 bodu. Za správné přiřazení iontů 0,5 bodu (každá chyba $-0,2$ bodu až do 0 b za podotázku). Celkem 0,75 bodu.]

8. Příčinou intolerance laktosy je chybějící enzym laktasa, který zajišťuje štěpení laktosy v tenkém střevě. Díky tomu laktosa zůstává v trávicím traktu a vyvolává osmotický jev způsobující průjem. Laktosa se potom dostane až do tlustého střeva, kde se stává potravou pro zde přítomné bakterie. Jejich fermentační procesy vytvářejí mimo jiné značné množství plyných látek, souvisejících s nadýmáním a plynatostí.

[Vysvětlení intolerance laktosy chybějícím enzymem 0,25 bodu. Vysvětlení jevu 0,75 bodu. Celkem 1 bod.]

9. Plným zfermentováním by z jedné molekuly laktulose vznikly celkem čtyři rozpustné molekuly krátkých mastných kyselin. V rámci našeho zjednodušení bychom tedy mohli očekávat čtyřnásobný osmotický tlak, a tím pádem čtyřikrát větší projímavé účinky.

[Správný výpočet nárůstu molekul 0,5 bodu. Odhad zvýšení projímavých účinků 0,5 bodu. Celkem 1 bod.]

10. Pokud by proběhl fermentační proces už v tenkém střevě, dopadlo by všechno jinak. Vzhledem k tomu, že acetát, propionát a butyrát jsou běžné mastné kyseliny, tedy živiny, které naše tělo umí vstřebávat a zpracovávat, tak by je tenké střevo vstřebalo a projímavý efekt by zmizel. Je důležité si uvědomit, že tyto látky mohou mít projímavý efekt až v tlustém střevě proto, že stěna tlustého střeva již většinu látek nevstřebává.

[Za úvahu o vstřebání štěpných produktů v tenkém střevě 0,25 bodu. Za vysvětlení výsledného efektu 0,25 bodu. Celkem 0,5 bodu.]

Problem No. 2: Grüße aus Wien, Teil 2**(10 points)**

Author: Vít Novotný

1. Since the map was declared to be a Euclidean plane, we can use the Euclidean formula to calculate the length of the given line segment.

$$l = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}$$

$$l = \sqrt{(13.9311197 - 13.9117006)^2 + (50.5548925 - 50.5553378)^2}$$

$$l = 1.942 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ$$

Assuming that 1 degree corresponds to 111.111 km, we get $1.942 \cdot 10^{-2} \cdot 111.111 \approx 2$ km.

[0.5 p per each subtask, 1 p in total]

2. *weakly magnetic cage – iv); pushing finger – ii); compass needle near a magnet – i); returning needle – iii)*

[0.5 p per each right assignment, 2 p in total]

3. The vertical axis displays ^{13}C -NMR shifts which are less intense for 2 reasons. The first reason is the low natural abundance of NMR active ^{13}C (about 1%). In the case of hydrogen, NMR active is almost 100% of nuclei. Secondly, ^{13}C is heavier, and its response to the magnetic field is therefore weaker. This is described by the *gyromagnetic ratio*, whose ^{13}C value is only about 25% of ^1H .

[0.5 p]

4. The majority of peaks are caused by amide $-\text{NH}-$ motifs. **Firstly, MES has no hydrogen attached to nitrogen.** Therefore, no $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ correlation occurs. Secondly, the measured protein is isotope labelled to be NMR visible. MES is non-labelled, and therefore displays negligible representation of ^{15}N isotope.

[0.5 p per answer, 1.5 p in total]

5. An equilibrium constant is generally defined as a fraction; its numerator is a product of equilibrium concentrations of reaction products raised to their respective stoichiometric coefficients, the denominator is the same for reactions introduces. In this case of PL decomposition to P and L

$$K_d = \frac{[P] \cdot [L]}{[PL]}$$

[1 p]

6.

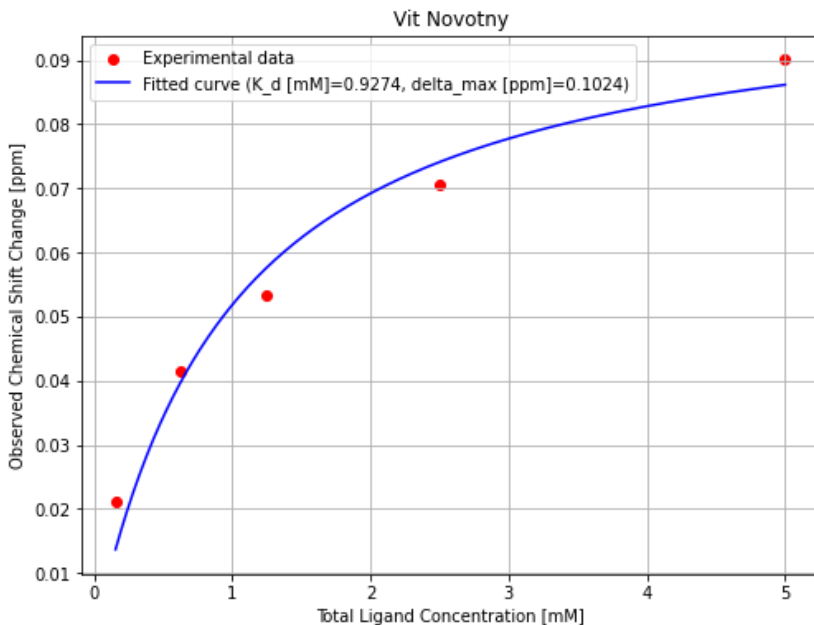
Ligands concentration [mM]	0	0.156	0.625	1.250	2.500	5.000
^1H coordinate [ppm]	11.371	11.391	11.411	11.421	11.442	11.453
^{15}N coordinate [ppm]	126.150	126.310	126.456	126.554	126.651	126.846
δ_H [ppm]	none	-0.02	-0.04	-0.05	-0.071	-0.082
δ_N [ppm]	none	-0.16	-0.306	-0.404	-0.501	-0.696
δ_{obs} [ppm]	none	0.02123	0.04144	0.05338	0.07057	0.09005

For δ_H and δ_N calculations, the coordinate of the sample with a given ligand concentration is subtracted from the reference (no ligand) coordinate. An example from the yellow cell gives $\delta_H = 11.371 - 11.391 = -0.02 \text{ ppm}$. From the pale orange one, $\delta_N = 126.150 - 126.310 = -0.16 \text{ ppm}$. δ_{obs} is calculated by substituting to the given formula. Example for the blue cell:

$$\delta_{obs} = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot [(-0.02)^2 + (0.14 \cdot (-0.16))^2]} = 0.02123 \text{ ppm}$$

[0.3 p per each calculated line, 0.2 p per calculation procedure for each line, 1.5 p in total]

7. Running the script obtains all required data:



The script with filled in data and adjustments is available in the shared folder.

[0.2 p for signing the plot, 0.8 p for all right units, 1 p for a nice curve (correcting the equation and filling the data), 2 p in total]

8. The K_d is far too large for any direct application. Nonetheless, measurable binding does occur. This can be information to be published. The compound's structure can later be further optimised, resynthesized and measured again.

[0.5 p]

The problem shall end with the author's apology. Despite chromones being promising structures for drug discovery, they do not bind to DC-SIGN, which the authors proved after writing his GrüÙe aus Wien. The data you fitted were measured for a biphenyl mannoside-based ligand synthesised by Jakub Schimmer.

Points: 1 – 1 p; 2 – 2 p; 3 – 0.5 p; 4 – 1.5 p; 5 – 1 p; 6 – 1.5 p; 7 – 2 p; 8 – 0.5 p; 10 p in total.

Úloha č. 3: Neideální I

(8 bodů)

Autor: Jan Vavřín

1. Například dimerizace NO_2 na N_2O_4 (ta je dokonce spojená s barevnou změnou z červenohnědé na bílou). Očekáváme zápornou změnu entropie – ze dvou molekul plynu se stává jedna.

Hlavním zdrojem entropie plynů je translační entropie, která je daná tím, že se molekuly mohou volně pohybovat v prostoru. Translační entropie plynů se pohybuje okolo $100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a je tedy mnohem vyšší než entropie plynoucí z uspořádání atomů v molekule (ta je řádově desetkrát menší). Proto jsou reakce, kde se snižuje počet molekul, entropicky nevýhodné.

[0,5 bodu]

2. Hlavní předpoklady jsou, že částice jsou „malé“ a jsou od sebe „daleko“ (v porovnání s velikostí jedné částice). To znamená, že zabírají zanedbatelně malý objem a nemají mezi sebou žádné interakce.

Tu poslední větu můžeme ještě upřesnit tak, že částice spolu interagují jen při velmi krátkých srážkách. Pokud by tam nebyly vůbec žádné interakce, ideální plyn by nikdy nedosáhl tepelné rovnováhy.

Nějaké zdroje uvádějí i podmínku kulatých částic nebo elastických srážek – to mi nepřijde pravdivé; molekulární plyny tyto předpoklady nespĺňují a i tak se chovají ideálně.




„Nepružné srážky“ znamenají, že kinetická energie se přeměňuje na rotace a vibrace molekul; celková energie se ale musí zachovat. Nepružné srážky jsou dokonce nutné k tomu, aby plyny dosáhly tepelné rovnováhy.

Někteří řešitelé uvedli jako podmínky dokonalou stlačitelnost nebo absenci vnitřního tření. To první je důsledek zanedbatelného objemu molekul, to druhé důsledek toho, že spolu molekuly neinteragují. Vnitřní tření neboli *viskozita* je poněkud komplikovaný jev a bylo by lepší se jím v této úloze moc nezabývat.

Částice v reálných plynech nejsou nekonečně malé a nejsou od sebe nekonečně daleko – budou mezi nimi tedy přitažlivé a odpudivé síly, které způsobí neideální chování. Pokud tak například převažují přitažlivé síly, částice budou raději blíže u sebe, a objem plynu pak bude menší než ideální objem $V = nRT/p$.











[0,8 bodu]

3. a) Klíčové je si všimnout, že energie jedné vazby je $-\varepsilon$, nikoli ε . Systém s chemickou vazbou je stabilnější, a měl by tedy mít *nižší* energii,

mikrostav	N_A	N_B	E
	2	1	$-\varepsilon$
	4	0	0
	1	2	-2ε

[0,6 bodu]

b)

makrostav $N_A = 3, N_B = 0$				makrostav $N_A = 1, N_B = 1$			
mikrostav	N_A	N_B	E	mikrostav	N_A	N_B	E
	3	0	0		1	1	$-\varepsilon$
	3	0	0		1	1	$-\varepsilon$
	3	0	0		1	1	$-\varepsilon$
	3	0	0		1	1	$-\varepsilon$
					1	1	$-\varepsilon$
					1	1	$-\varepsilon$

[1 bod]

c) 6

[0,25 bodu]

4. a) Ze vzorečku pro
- W
- máme

$$W(N, N_A, 0) = \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!}$$

To dává smysl – v podstatě počítáme kombinace, jak z N políček vybrat N_A míst, kde budou kuličky.

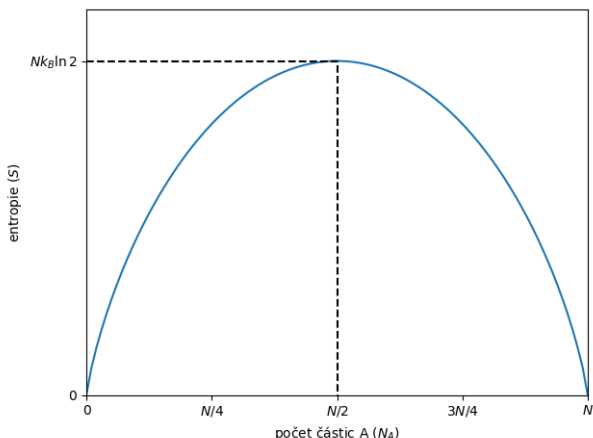
[0,5 bodu]

- b) Zlogaritmuje
- W
- a použijeme Stirlingovu aproximaci na všechny členy.

$$S = k_B \ln W = k_B [\ln N! - \ln N_A! - \ln (N - N_A)!]$$

$$S \approx k_B [N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - (N - N_A) \ln (N - N_A) + (N - N_A)]$$

$$S \approx k_B [N \ln N - N_A \ln N_A - (N - N_A) \ln (N - N_A)]$$



[1 bod]

- c) Dvě molekuly látky A nemohou být na stejném místě – to znamená, že je mezi nimi odpuzivá interakce. V podstatě uvažujeme, že částice mají nenulový objem.

Pokud by na jednom políčku mohl být libovolný počet molekul, tak by se látka A chovala ideálně – molekuly by na sebe vůbec neměly vliv.

[0,6 bodu]

- d)
- $N - N_A$
- je počet volných políček – tedy něco jako „dostupný objem“, ve kterém se molekuly mohou pohybovat. Aktivita je tedy skoro jako ideální aktivita, jen místo celkovým objemem dělíme dostupným objemem.

[0,75 bodu]

- e) Pokud je N_A velmi malé, většina systému je prázdný prostor, a molekuly látky A jsou tak většinou daleko od sebe. Ale to znamená, že spolu v podstatě neinteragují – to je přesně definice ideálního plynu.

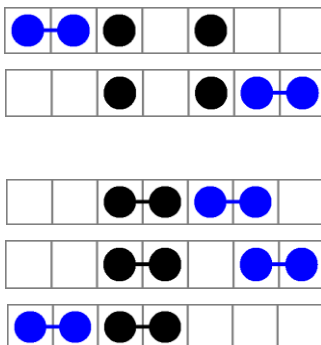
V reálných plynech podobně platí, že aktivita se blíží ideální aktivitě, když se tlak blíží k nule.

[0,75 bodu]

5. a) V obou případech máme pět volných míst – tedy 5 a 5.

[0,25 bodu]

- b) 2 a 3.



[0,5 bodu]

- c) Dimer B je „kompaktnější“ než dvě molekuly A, protože zabírá méně místa pro další molekuly B. Pro molekuly A to ale nečiní rozdíl.

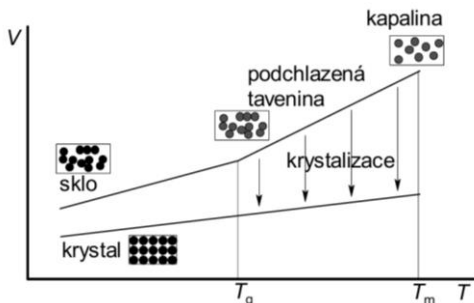
To se bude projevovat převážně při vyšších koncentracích – tehdy si molekuly budou více překážet a místo navíc bude spíše potřeba.

[0,5 bodu]

Úloha č. 4: Krystalické funkce nebo funkční krystaly?**(12 bodů)**

Autor: Radek Jiša

1. a) Z taveniny přechází sklo do takzvané podchlazené taveniny (děje se tak při rychlém ochlazení). Strukturální jednotky se zde více shlukují a dochází též k růstu viskozity. Při dosažení teploty skelného přechodu strukturální jednotky „zamrzají“ na místě a dále se téměř nehýbou.



- b) Sklo vzniká rychlým ochlazením taveniny tak, že strukturální jednotky se nestihnou přeuspořádat (jak je vysvětleno v podotázce a)). Pokud jim však dáme dostatek času, tzn. nedojde k rychlému ochlazení, ale postupnému chladnutí, tak se částice uspořádají pravidelněji. Tím vzniká krystal, jak je schematicky ukázáno na obrázku výše.

[za podúlohu a) 0,8 bodu, za podúlohu b) 1,2 bod, celkem 2 body]

2. Skupina 16, popřípadě VI. A, chalkogeny; prvky, které tvoří chalkogenidová skla, jsou: S, Se, Te (kyslík tvoří oxidická skla, takže ho sem neřadíme). Příkladem může být SeS_2 , nicméně byla uznána jakákoli sloučenina.

[za skupinu + název 0,3 bodu, prvky 0,3 bodu (pokud někdo určil kyslík, tak 0 bodů), za sloučeninu 0,2 bodu, za sloučeninu, která není čistě chalkogenová 0,1 b., celkem 0,8 bodu]

3. Můžou to být například IR spektroskopie, IR mikroskopie. Uznána byla všechna smysluplná řešení.

[za každou techniku 0,25 bodu, celkem 0,5 bodu]

4. Vysoký index lomu zvyšuje účinnost difrakčních mřížek tím, že umožňuje výraznější ohyb a zpomalení světla při jeho průchodu materiálem. To zajišťuje lepší rozlišení jednotlivých vlnových délek a přesnější separaci spektrálních čar. V optických přístrojích tak zvyšuje rozlišení snímače měření.

[0,6 bodu]

5. Arrheniova rovnice $k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R T}\right)$. Vztah pro viskozitu pak vypadá následovně: $\eta = A \exp\left(\frac{B}{R T}\right)$. Rychlostní konstanta z Arrheniovy rovnice se vzrůstající teplotou roste, u viskozity (jak kapalin, tak pevných látek) tomu je však opačně, se vzrůstající teplotou tedy klesá. Rovnice je pojmenována po švédském chemikovi Svante Arrheniovi.

[0,8 bodu za rovnici, 0,2 bodu za jméno osoby, celkem 1 bod]

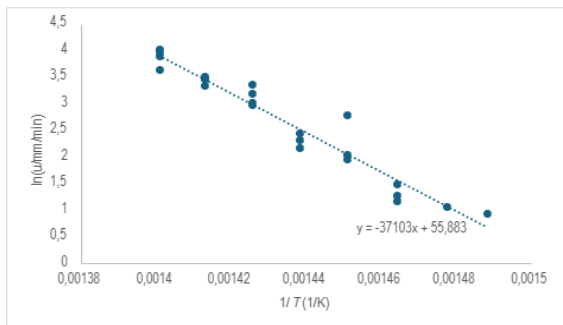
6. Jde o směrnici přímky, zobrazením rovnice přímky by hodnota před x udávala právě rychlost růstu.

[1 bod, při určení pomocí dvou bodů (velmi nepřesné!!) je zisk 0,5 b.]

7. a) Logaritmická linearizace využívá logaritmu jako inverzní funkce k exponenciální – Arrheniův vztah linearizovaný pomocí přirozeného logaritmu by pak vypadal následovně: $\ln k = \ln A + \left(\frac{-E_A}{R T}\right)$, popřípadě $\log_2 k = \log_2 a + \frac{b}{c}$. Linearizaci jde provést i s logaritmy o jiných základech. Uznána byla i řešení využívající i jiné logaritmy.
- b) Z vytvořeného grafu závislosti $\ln(k)$ na $1/T$ získáme hodnotu aktivační energie tak, že směrnici přímky pouze vynásobíme $-R$.

[za podúlohu a) 1 bod, za podúlohu b) 1 bod, celkem 2 body]

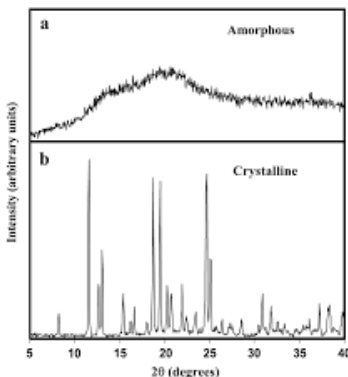
8. Graf by měl vypadat následovně (zde je řešení – [KSICHT úloha.xlsx](#))



Můžeme vyčíst jeho směrnici -37103 K ; tu když vynásobíme $-R$, vyjde 308474 J/mol , tedy cca 308 kJ/mol .

[za graf 1 bod, dopočítání 1 bod, správný výsledek 0,5 b., celkem 2,5 body]

9. a) Určení krystalové struktury pomocí rentgenového záření je možné díky tomu, že vlnová délka záření je srovnatelná s rozměry atomových mřížek v krystalech. Když RTG záření prochází krystalem, dochází k difrakci – to znamená, že vlny RTG záření se odrážejí od rovin atomů v krystalu a interferují. Ultrafialové nebo infračervené záření má vlnové délky výrazně delší, mnohem delší než vzdálenosti mezi atomy v krystalu.
- b) Rozdíl je takový, že látky krystalické tvoří jednotlivé difrakční linie, zatímco látky amorfní vytváří „vlnu“, ve které nejsou jednotlivé linie patrné. Ještě existují takzvané látky semikrystalické, kde je uvnitř část amorfní a část krystalická. Jejich práškový difraktogram by pak vydal jako kombinace mezi difraktogramem amorfní a krystalické látky, tedy jako „vlna“, ze které vycházejí jednotlivé linie.



Zdroj: Nunes, C.; Mahendrasingam, A.; Suryanarayanan, R.
Quantification of Crystallinity in Substantially Amorphous Materials by
Synchrotron X-ray Powder Diffractometry. *Pharm. Res.* 2005, 22 (11),
1942–1953

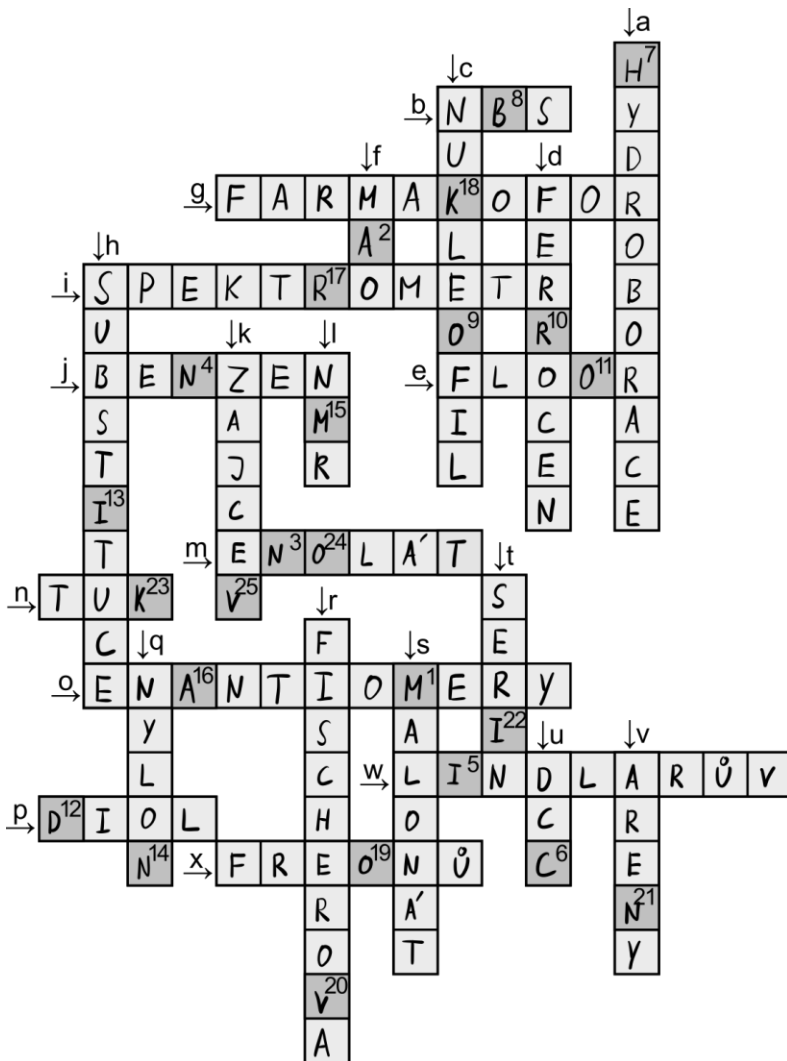
[za podúlohu a) 0,7 bod, za podúlohu b) 0,9 bod, celkem 1,6 bodu]

Úloha č. 5: Organická křížovka

(10 bodů)

Autoři: Jakub Krieger a Tadeáš Grabic

1. Vyplněná křížovka je níže.

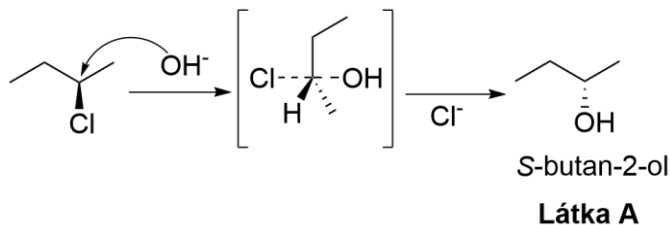


Obrázek 1. Vyplněná křížovka k úkolu 1

Tajenka: MANNICH, BORODIN, MARKOVNIKOV

[0,2 bodu za každé slovo, 1 bod za tajenku, celkem 6 bodů]

2. Nukleofilní atak a odstoupení probíhají v jednom kroku, což naznačuje, že jde o S_N2 substituci. Při této reakci dochází k inverzi konfigurace, jak naznačuje schéma na obrázku 2. Produkt reakce je *S* izomer.



Obrázek 2. Mechanismus reakce 1

[0,5 bodu]

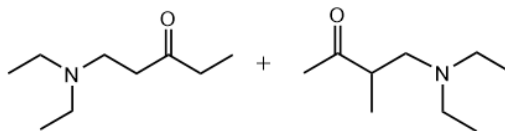
- 3.



Pozn. Jako látka **C** byla uznána jakákoli dostatečně silná báze obsahující draslík (nikoli však K_2CO_3).

[Ferrocen 0,75 bodu, cyklopentadien 0,5 bodu, KOH 0,25 bodu. Celkem 1,5 bodu]

4.



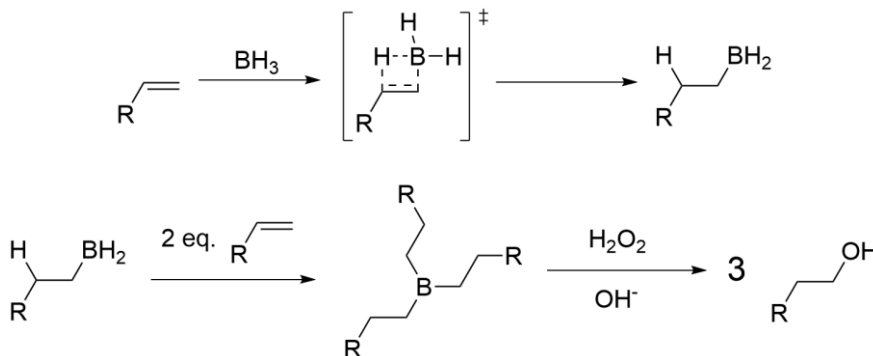
Obrázek 3: Možné produkty Mannichovy reakce

[0,75 bodu]

5. Reakce objevená roku 1869 Borodinem se nazývá aldolová kondenzace. Enolát má roli nukleofilu, který atakuje karbonylovou skupinu.

[0,5 bodu]

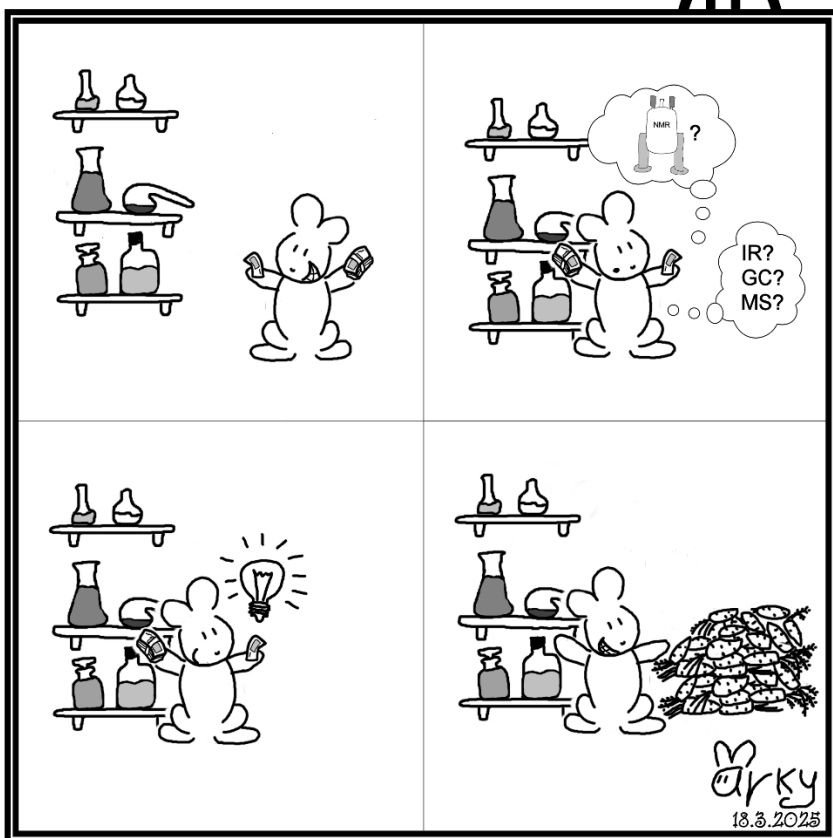
6. Ano, hydroborace Markovnikovo pravidlo porušuje. Adice BH_3 probíhá pericyklicky a nikoli elektrofilně, jak naznačuje mechanismus na obrázku 4. Řízena je stericky, a nikoli elektronově. Rozdíl elektronegativit boru a vodíku je totiž moc malý, aby to hrálo roli.



Obrázek 4. Mechanismus hydroborace

[0,25 za tranzitní stav, 0,5 za sterické řízení, celkem 0,75 bodu]

Zajíček chemik



Arky

18.3.2025